

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representations of
the original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑮特許公報(B2)

昭54-23400

⑯Int.Cl.²

識別記号 ⑰日本分類

庁内整理番号 ⑱公告 昭和54年(1979)8月18日

C 08 G 18/34
C 08 G 18/83
C 09 D 3/72
C 09 D 5/2528(5) G 1
24(3) B 814
24(3) C 57133-4J
7133-4J

発明の数 1

(全 3 頁)

1

2

⑲水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法

⑳特 願 昭49-113845

㉑出 願 昭49(1974)10月4日

公 開 昭51-41098

㉒昭51(1976)4月6日

㉓発 明 者 林崎正勝

日立市東町4の13の1日立化成
工業株式会社山崎工場内

同 仲野慎男

同所

㉔出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2の1の1

㉕代 理 人 弁護士 薄田利幸

㉖特許請求の範囲

1 多価イソシアナート、多価アルコールおよび多塩基酸の無水物からポリウレタンエステル樹脂を合成する際に、多価アルコールと多塩基酸の無水物によるエステル化反応をハーフエステルにとどめ、カルギホシル基および水酸基を残留させ、縮合水が生成しない160℃以下で多価イソシアナートを当量で水酸基より少量反応させて、少なくとも1分子につき水酸基1個以上を有するポリウレタンエステル樹脂を合成し、残留カルボキシ25
ル基を中和することを特徴とする

水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法。

発明の詳細な説明

従来の一般的なポリウレタン系絶縁塗料は、トリメチロールプロパンなどの脂肪族の多価アルコールとトリレンジイソシアナートとフェノール類からなるいかゆる安定化イソシアナートと、水酸基を有するポリエステル樹脂を主成分とし、必要によりエポキシ樹脂、ホルマール樹脂、ポリアミド樹脂等を加え、クレゾール、ソルベントナフ35
サ等の揮発性有機溶剤で溶解したものである。

これによるポリウレタン鋼膜は、その皮膜を剥

りすることなく直接ハンダ付けできる特徴があるが、クレゾールなどを使用するため、作業者の皮膚を侵し、臭気が強くと大気を汚染するなどの問題がある。

5 本発明は、かかる点に鑑みてなされたもので、溶剤に水、または水に溶解する有機溶剤と、水を使用し得る絶縁塗料等に用いられる水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法を提供することを目的とするものである。

10 本発明になる水溶性ポリウレタンエステル樹脂を使用した水溶性ポリウレタン系塗料によるポリウレタン鋼膜の特性は、従来のクレゾールなどの有機溶剤溶解性のポリウレタン系絶縁塗料によるものに比べそん色なく、有機溶剤をまったく使用しないか、または有機溶剤の使用量が非常に少ないため、作業者の皮膚を侵すこともなく、臭気も少なく、大気汚染の問題もない。

また、廉価で容易に入手できる水を溶剤に使用することから、ポリウレタン系塗料ひいてはポリウレタン鋼膜のコストを低減できる。また、使用設備も水で洗浄できる利点がある。

ポリエステル樹脂などの水溶化の方法としては、分子中に水酸基およびカルボキシル基を残留され、この残留カルボキシル基を有機アミンで中和する方法は一般に知られている。

しかしながら、ポリウレタンエステル樹脂の場合は、この方法ではエステル化の際に生成する縮合水と未反応のイソシアナートが反応したり、一たん生成したウレタン結合が解離し、縮合水と反応して尿素を生成し、低分子量になるため、これら公知の方法ではポリウレタン鋼膜の皮膜形成に必要な分子量の大きいポリウレタンエステル樹脂は合成できない欠点があった。

本発明は、多価イソシアナート、多価アルコールおよび多塩基酸の無水物から、ポリウレタンエステル樹脂を合成する際に、多価アルコールと多塩基酸の無水物によるエステル化反応をハーフエ

3

ステルにとどめカルボキシル基および水酸基を残留させ、縮合水が生成しない160℃以下で多価イソシアナートを当量で水酸基より少量反応させ少なくとも1分子につき水酸基1個以上を有するポリウレタンエステル樹脂を合成し、残留カルボキシル基を中和する、水溶性ポリウレタンエステル樹脂の製造法に関する。

本発明は、多価イソシアナート、多価アルコールおよび多塩基酸の無水物からポリウレタンエステル樹脂を合成する際に、多価アルコールと多塩基酸の無水物によるエステル化反応をハーフエステルにとどめ、カルボキシル基が残留し縮合水が生成しない160℃以下で合成する方法である。なお、これ以上の温度で合成すると、残留カルボキシル基と水酸基が反応し、縮合水を生成するため前述したように分子量の大きいポリウレタンエステル樹脂は合成できない。

ポリウレタンエステル樹脂の残留カルボキシル基の中和には、有機アミン、アンモニア等が用いられる。本発明の方法によつて得られる水溶性ポリウレタンエステル樹脂は、水に溶解するか、または水に溶解する有機溶剤と水で溶解することが可能である。

本発明で使用する多塩基酸の酸無水物は特に制限されず、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ハイミツク酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、などがあり、これらの一種または二種以上が使用される。また、多価イソシアナートとしては、たとえばトリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、シクロペンチレンジイソシアナート、ナフタリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート、などがあり、これらの一種または二種以上を使用する。

また、多価アルコールは、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサトリオール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどがあり、これらの一種または二種以上を使用する。

つぎに本発明の実施例を示す。

実施例 1

ポリウレタンエステル樹脂の配合

トリメチロールプロパン	3モル
ヘキサメチレンジオール	4モル
無水コハク酸	2モル
トリレンジイソシアナート	6モル

上記配合の30重量パーセントのセロソルブアセテートを還流溶剤として、トリメチロールプロパン、ヘキサメチレンジオール、および無水コハク酸を配合し、トリレンジイソシアナートを徐々に加え、温度130～160℃で合成し、アミン定量法で遊離イソシアナート1パーセント以下、酸化50～55を合成終点とする。ついで樹脂分に対し、10重量パーセントのトリエチルアミンを加え、遊離カルボキシル基を中和する。

この水溶性ポリウレタンエステル樹脂100重量部に対し、メラミン242（日立化成工業株式会社 メラミン樹脂）10重量部を加え、イオン交換水で溶解希釈し、不揮発分40パーセントに調製した。

実施例 2

ポリウレタンエステル樹脂の配合

トリメチロールプロパン	3モル
ヘキサメチレンジオール	4モル
無水マレイン酸	3モル
トリレンジイソシアナート	6モル

上記配合の30重量パーセントのセロソルブアセテートを還流溶剤として、ヘキサメチレンジオールとトリメチロールプロパンを配合し、トリレンジイソシアナートを徐々に加え、温度130～150℃で合成し、アミン定量法で遊離イソシアナートが1パーセント以下になつたら、無水マレイン酸を加え、温度130～160℃で合成し、樹脂分70～80を合成終点とする。

ついで樹脂分に対し、10重量パーセントのトリエチルアミンを加え、遊離カルボキシル基を中和する。

この水溶性ポリウレタンエステル樹脂100重量部に対し、メラミン242を10重量部を加え、イオン交換水で溶解希釈し、不揮発分40パーセントに調製した。

実施例1および実施例2で製造した水溶性ポリウレタンエステル樹脂系塗料をつぎの条件でポリウ

5

6

レタン鋼線 2 UEWD, 40φに焼きつけ。
JISCS211により特性試験した結果を表1に示す。 *

* 焼付条件

焼付炉：よち炉、炉温380℃

遊装方式：ダイス5回遊装

線 速: 18 呎/分

表1 実施例によるポリウレタン銅線の特性

		実 施 例 1	実 施 例 2	比 較 例
外 観		良	良	良
寸 法 (mm)	仕 上 外 径	0.428	0.429	0.430
	導 体 径	0.400	0.400	0.400
	皮 膜 厚	0.014	0.015	0.015
ピンホール (個/5m)		0	0	0
密 着 性		0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
可 とう 性		1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0
耐 熱 劣 化 性 (170℃-6h)		2d, 2d, 3d 1, 0, 0	1d, 2d, 3d 1, 0, 0	1d, 2d, 3d 1, 0, 0
耐 熱 衝 撃 性 (130℃-1h)		1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0	1d, 2d, 3d 0, 0, 0
耐溶剤薬品 性(室温24h)	硫 酸	7H	7H	7H
	苛性ソーダ10%	7H	7H	7H
	ベンゼン	7H	7H	7H
ハンダ付け性(380℃)		1.8秒	1.8秒	1.8秒

(注) 比較例は、従来のクレゾール、ソルベントナフサを溶剤
剤とし、APステープルとポリエステルとからなるポリ
ウレタン鋼板用塗料による場合。なお焼きつけ条件は実
施例1、実施例2と同じ。

水溶性ポリウレタン樹脂は、水溶性ポリエステル樹脂など公知の方法では樹脂皮膜形成に必要な高分子量のもは得られないことを、さきに述べたが、本発明の方法によれば、水溶性で、かつ分子量の大きいポリウレタンエステル樹脂を合成することができ、実施例のように、架橋剤のメラン 242 などと配合したフニスによるポリウレタン鋼線の特性は、JISC 3211 に十分合格し、実用性があることがわかる。

本発明の水溶性の高分子量ポリウレタンエステル樹脂を合成する上でもつとも大切なことは、多塩基酸の酸無水物を使用したポリウレタンエステル樹脂であり、この酸無水物を反応系に加えたのちは、酸無水物が開環し縮合水が生成しないでハーフェステルを生成し、かつ縮合水が生成する残りのカルボキシル基が反応しないで残留する温度180℃以下で合成する方法である。